Ueber das

Monobromphenylchlorphosphin

und dessen Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Erich Gundermann

aus Gutschdorf in Schlesien.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinem Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0142

Einleitung.

Aromatische Phosphorverbindungen, in welchen der Benzolrest direct an den Phosphor gebunden ist, erhielt zuerst A. Michaelis im Jahre 1873 durch Darstellung des Phosphenylchlorids[1]).

Er verfuhr dabei nach zwei Methoden.

Die erste, welche sich zur Darstellung grösserer Mengen eignet, besteht in der directen Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol bei höherer Temperatur, indem die Dämpfe durch glühende Röhren geleitet werden.

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5 - PCl_2 + HCl.$$

Die zweite Darstellungsweise beruht auf der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür[2]).

$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5 \cdot PCl_2 + HgCl \cdot C_6H_5.$$

In beiden Fällen erhielt er das Phosphenylchlorid — $C_6H_5 \cdot PCl_2$ —, eine farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche der Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl von Phosphorverbindungen wurde.

---

[1]) Ann. 181, 280.

[2]) Ann. 181, 288.

Zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids erwies sich jedoch der erste Weg nach Untersuchungen von Michaelis und Lange[1]) als nicht geeignet, da einerseits die Ausbeute sehr gering, andererseits das Chlorphosphin von den gleichzeitig entstandenen Kohlenwasserstoffen nicht zu trennen war.

Da auch mittelst der zweiten, oben angegebenen Methode keine gute Ausbeute erhalten wurde, so versuchte man eine bequemere und allgemeinere Darstellungsmethode zu ermitteln.

Als solche erwies sich nach Michaelis und Paneck[2]) die modificirte Reaction von Friedel-Crafts, Erhitzen von Kohlenwasserstoff mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, welche in der Folge eine grosse Anwendung bei der Darstellung von aromatischen Phosphorverbindungen fand.

Von den Homologen des Phosphenylchlorids wurden auf genannte Weise p- und (vermittelst der Quecksilberverbindung) o-Tolylchlorphosphin[3]) dargestellt von Michaelis und Paneck. Die Xylylchlorphosphine[4]) wurden genau untersucht von Weller. Rothe stellte das Pseudocumylchlorphosphin[5]) und Hecker das Mesitylchlorphosphin[6]) dar.

Bei dem Versuch, durch Einwirkung von Halogen zu den halogensubstituirten Verbindungen zu gelangen, machte man die Wahrnehmung, dass durch Halogen nicht Substitution eintritt, sondern, dass die betreffenden Körper durch dasselbe gespalten werden.

---

[1]) Ber. 8, 1316.
[2]) Ann. 212, 209.
[3]) Ann. 212, 209—211.
[4]) Ber. 20, 1720 und 21, 1494.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[6]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

So erhielt A. Michaelis[1]), indem er Brom auf Phosphenylsäure bei Gegenwart von Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur einwirken liess, Paradibrombenzol, Phosphorsäure und Bromwasserstoff, nach der Gleichung:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O + Br_4 = C_6H_4Br_2 + PO(OH)_3 + 2HBr.$$

In gleicher Weise werden auch andere aromatische Säuren gespalten, so z. B. die Benzolsulfosäure in Brombenzol, Schwefelsäure und Bromwasserstoff:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + 2Br + H_2O = C_6H_5Br + H_2SO_4 + HBr.$$

Während alle bisher dargestellten Phosphinsäuren in analoger Weise eine Spaltung erlitten hatten, hat in neuerer Zeit W. Berghegger[2]) den Beweis geliefert, dass die Einführung von Halogen an Stelle von Wasserstoff doch möglich ist, indem es ihm gelang, sowohl ein als auch mehrere Halogenatome in eine Tolylphosphinsäure einzuführen.

Derselbe ging aus vom Metatolylchlorphosphin — $C_6H_4 \cdot CH_3(1) \cdot PCl_2(3)$ —, welches er erhielt, indem er im geschlossenen Rohr bei 200° Phosphortrichlorid auf Metaquecksilberditolyl längere Zeit einwirken liess nach der Reaction:

$$(C_7H_7)_2Hg + 2PCl_3 = 2C_7H_7PCl_2 + HgCl_2.$$

Das m-Tolylchlorphosphin ist eine schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 235° siedet.

Dasselbe addirt leicht unter starker Erwärmung zwei Atome Chlor unter Bildung des Tetrachlorides,

---

[1]) Ann. 181, 326.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

aus welchem durch Eintragen desselben in kaltes Wasser die Metatolylphosphinsäure erhalten wird, die weisse glanzlose Nadeln von Sm.-P. 116—117° bildet.

Lässt man auf diese Säure die berechnete Menge Brom einwirken, und erwärmt, so scheidet sich im Verlaufe der Reaction ein dickes, gelblich gefärbtes Öl ab, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe löst sich in warmem Wasser und krystallirt dann in weissen Nadeln vom Sm.-P. 198°, welche durch die Analyse und durch die Spaltungsproducte als die Monobromtolylphosphinsäure erkannt wurden.

Die Einwirkung des Broms war daher folgendermassen erfolgt:

$$C_7H_7PO(OH)_2 + 2Br = C_7H_6BrPO(OH)_2 + HBr.$$

Eine mehrfach gebromte Metatolylphosphinsäure darzustellen, gelang dagegen nicht.

Durch Einwirkung von Chlor wird je nach der Dauer der Einwirkung eine einfach oder eine mehrfach gechlorte Säure erhalten.

Wird in die Lösung der m-Tolylphosphinsäure ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, so scheidet sich beim Stehenlassen der mit Chlor gesättigten Lösung nach einiger Zeit die Monochlortolylphosphinsäure — $C_6H_3Cl \cdot CH_3(1)\ PO(OH)_2(3)$ — als weisse Krystallmasse aus.

Die reine Säure ist schon in kaltem Wasser löslich und schmilzt bei 176°.

Um die dreifach gechlorte Metatolylphosphinsäure zu erhalten, muss die Lösung der einfach gechlorten Säure anhaltend mit Chlor behandelt werden. Beim Stehen im Exsiccator erhält man die Trichlortolylphosphinsäure — $C_6HCl_3 \cdot CH_3(1)PO(OH)_2(3)$ — in langen weissen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Schon früher hatten A. Michaelis und H. Lange[1]) bei dem Versuch, die durch Zersetzung des Einwirkungsproductes von Phosphorchlorür auf Toluol bei hoher Temperatur mit Wasser entstehende tolylphosphinige Säure durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung derselben zu Tolylphosphinsäure zu oxydiren, eine Trichlortolylphosphinsäure vom Sm.-P. 190,5° erhalten, deren Constitution mit Sicherheit jedoch nicht nachgewiesen worden ist. Sie unterscheidet sich von der von W. Berghegger dargestellten dreifach gechlorten Phosphinsäure durch einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt; doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass diese nur in geringer Menge erhaltene Säure nicht ganz rein war und mit der Berghegger'schen Säure identisch, also Metatrichlortolylphosphinsäure ist.

Eine allgemeine Methode, die zu einem gechlorten Phenylchlorphosphin führte, in welchem die Stellung des Chloratoms im Benzolkern leicht festgestellt werden konnte, fand W. Maecker[2]), mittelst der oben erwähnten Friedel-Crafts'schen Reaction.

Indem er Phosphortrichlorid auf Monochlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liess, bildete sich das Monochlorphenylchlorphosphin nach der Reaction:

$$C_6H_5Cl + PCl_3 = C_6H_4Cl - PCl_2 + HCl.$$

Die vorliegende Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt wurde, beschäftigt sich mit der Untersuchung des Monobromphenylchlorphosphins, welches aus Monobrombenzol und Phosphortrichlorid mittelst der Chloraluminiumreaction erhalten wurde.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilt.

[1]) Ber. 8, 1316.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Experimenteller Theil.

Wenn man, analog der Friedel-Crafts'schen Synthese, Phosphortrichlorid auf Monobrombenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction ein; erhitzt man jedoch das Gemisch, so entsteht eine heftige Salzsäureentwicklung und die Reaction verläuft folgendermassen:

$$C_6H_5Br + PCl_3 = C_6H_4Br - PCl_2 + HCl.$$

Zu einer Synthese wurden 150 gr Monobrombenzol, 200 gr Phosphortrichlorid und 30 gr frisch bereitetes Aluminiumchlorid in einem geräumigen Rundkolben auf einem Asbestteller am Rückflusskühler erhitzt.

Hierbei entsteht, wie schon angegeben, eine starke Salzsäureentwicklung, das Chloraluminium löste sich auf, und die Flüssigkeit nahm eine rothbraune Färbung an.

Nachdem 36 Stunden lang mit kleiner Flamme erhitzt worden war, hatte die Salzsäureentwicklung vollständig aufgehört, und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten getheilt, von denen die obere ganz hell, die untere rothbraun gefärbt war.

Die ganze Masse wurde nun mit trockenem, niedrig siedendem Petroläther mehrere Male gut ausgeschüttelt, wobei sich das gebildete Chlorphosphin vollständig löste, während das Aluminiumchlorid in dem dunkelbraunen, harzigen Rückstand, der an den Wandungen des Gefässes sich absetzt, zurückblieb, von dem die Petrolätherlösung abgegossen werden konnte. Dieselbe wurde einige Zeit stehen gelassen, damit sich noch mechanisch mitgerissenes Aluminiumchlorid wieder absetzen konnte, sodann durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Petroläther abdestillirt, und die zurückbleibende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen.

Es wurden aufgefangen die Fractionen von 80 bis 100°, wobei hauptsächlich Phosphortrichlorid überging; von 100—200°, wobei bei 156° eine beträchtliche Menge Monobrombenzol (auf 100 gr angewandten Brombenzols ca. 20 gr) wiedergewonnen wurde; von 200—260° und von 260—278°.

Während von 200° an das Thermometer ziemlich gleichmässig stieg, blieb es bei 270—272° längere Zeit constant, um zuletzt wieder bis 278° zu steigen.

In der Fraction 260—278° war jedenfalls die Monobromverbindung enthalten, welche bei der erneuten Destillation als eine von 271 bis 272° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Dieselbe siedete unzersetzt; nur gegen Ende der Destillation trat Bräunung der siedenden Flüssigkeit ein.

Die Fraction von 260—271°, worin bereits eine ziemliche Menge des Chlorphosphins enthalten war, wurde mit Wasser zersetzt und zur Gewinnung der phosphinigen Säure verwandt.

Die Ausbeute an reinem Product, die auf angewandte 30 gr Aluminiumchlorid erhalten wurde, betrug ungefähr 25 gr.

Um diese Ausbeute zu erzielen, ist es jedoch nöthig, stets frisch bereitetes Aluminiumchlorid zu verwenden, welches man am besten darstellt, indem man über erhitztes metallisches Aluminium einen gut getrockneten kräftigen Salzsäurestrom leitet. Mit käuflichem Aluminiumchlorid ist die Ausbeute sehr gering.

Monobromphenylchlorphosphin.

$C_6H_4Br - PCl_2$.

Die Verbindung ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, die bei 271—272° unzersetzt siedet und das specifische Gewicht 1,6895 bei 15° hat.

An der Luft zersetzt sie sich langsam, mit Wasser und Alkohol heftig unter Bildung von monobromphenylphosphiniger Säure und Salzsäure, respective Äthylchlorid.

In einer Kältemischung konnte das Chlorphosphin nicht zum Erstarren gebracht werden.

Chlorbestimmung mittelst Zersetzung durch Natronlauge:

I. 0,2776 gr lieferten 0,3070 gr AgCl.
II. 0,4098 gr lieferten 0,4559 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4Br - PCl_2$.	I. 27,45 %.
Cl = 27,49 %.	II. 27,59 %.

Eine vollständige Analyse wurde mit der monobromphenylphosphinigen Säure ausgeführt.

Monobromphenyltetrachlorphosphin.

$C_6H_4Br - PCl_4$.

Dasselbe wurde dargestellt, indem ein sehr langsamer Strom gut getrockneten Chlorgases auf 20 gr des flüssigen Monobromphenylchlorphosphins geleitet wurde.

Das Chlor wird sehr begierig und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung absorbirt; die Flüssigkeit, die mit Eis gut gekühlt werden muss, um die Entstehung von Spaltungsproducten zu vermeiden, wird bald gelblich gefärbt und erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellgelben, festen Masse, die dem Phosphenyltetrachlorid sehr ähnlich sieht.

Dieselbe musste mit einem Glasstabe mehrmals ordentlich durchgearbeitet werden, um eine vollständige Chlorirung herbeizuführen; hierauf wurde das überschüssige Chlor durch Kohlensäure entfernt.

Das Tetrachlorid zersetzt sich an der Luft sehr schnell und zerfliesst unter Bildung von Monobromphenyloxychlorphosphin, weshalb von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Es wurde deshalb die Gewichtszunahme einer abgewogenen Menge des Chlorphosphins bestimmt und aus der Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der theoretischen Gewichtszunahme der Körper als das Tetrachlorid erkannt.

0,695 gr des Chlorphosphins zeigten eine Gewichtszunahme von 0,194 gr Chlor, während die theoretische Zunahme 0,191 gr beträgt.

Das Tetrachlorid schmilzt bei ungefähr 55° und ist in trockenem Benzol löslich.

Trägt man das Tetrachlorid in Wasser ein, so findet unter heftigem Zischen starke Wärmeentwicklung statt und das zuerst gebildete Oxychlorid zersetzt sich mit mehr Wasser sehr bald zu Phosphinsäure nach folgenden Reactionen:

I. $C_6H_4BrPCl_4 + H_2O = C_6H_4BrPOCl_2 + 2HCl.$

II. $C_6H_4BrPOCl_2 + 2H_2O = C_6H_4BrPO(OH)_2 + 2HCl.$

Monobromphenyloxychlorphosphin.

$C_6H_4BrPOCl_2$.

Über die starre Masse des Tetrachlorids wurde ein langsamer Strom von trockenem Schwefeldioxyd geleitet, wobei sich unter Wärmeentwicklung die gelbe Masse, die mit kaltem Wasser gekühlt wurde, allmälig in eine Flüssigkeit verwandelte.

Dieselbe hat eine hellgelbe Farbe und besteht aus einem Gemisch von Thionylchlorid und dem Oxychlorid.

Die Reaction verläuft folgendermassen:

$$C_6H_4BrPCl_4 + SO_2 = C_6H_4BrPOCl_2 + SOCl_2.$$

Zur Entfernung des Thionylchlorids wurde die Flussigkeit der fractionirten Destillation unterworfen; bis 90° destillirte der Vorlauf, worauf das Thermometer sehr schnell stieg und das übergehende Product bis 294° aufgefangen wurde.

Der Siedepunkt des bei der erneuten Destillation rein erhaltenen Oxychlorides liegt bei 290—291°.

Dasselbe ist eine hellgelbliche, lichtbrechende Flussigkeit, die auch beim Abkühlen nicht fest wird. An der Luft zersetzt sie sich langsam, mit Wasser ziemlich heftig zu Phosphinsäure.

Chlorbestimmung mittelst Zersetzung durch Natronlauge:

0,3685 gr Substanz lieferten 0,3860 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 25,91 %	25,98 %

Monobromphenylphosphinige Säure.

$C_6H_4BrPO_2H_2$.

Die Säure wird gewonnen, indem man das Chlorphosphin in einem grossen Überschuss von Wasser allmälig einträgt; derselbe zersetzt sich hierbei heftig unter starker Wärmeentwickelung nach der Gleichung:

$$C_6H_4BrPCl_2 + 2H_2O = 2HCl + C_6H_4BrPO_2H_2.$$

Beim Eintragen des Chlorphosphins in Wasser schied sich die gebildete Säure als dickes Öl aus, das bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte und sich am Boden des Gefässes absetzte.

Dieser krystallinische Kuchen löste sich beim Kochen mit viel Wasser wieder auf und es schieden sich beim Erkalten weisse, gut ausgebildete Krystallblättchen ab.

Die Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallirt, wobei sie in grossen glänzenden weissen Blättchen erhalten wurde, die bei 143° schmelzen.

In kaltem Wasser ist die Säure kaum, in heissem dagegen leicht löslich; sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther.

Während die phosphenylige Säure sich beim Zersetzen des Phosphenylchlorids mit Wasser als ölförmige Schicht am Boden absetzt, die sich zwar beim Sieden des Wassers vollständig löst, sich aber beim Erkalten aus der im Kohlensäurestrom concentrirten Lösung wieder ölförmig ausscheidet und erst durch Eindampfen krystallinisch erhalten werden kann, bildet die bromsubstituirte Säure sogleich eine feste Krystallmasse.

Beim starken Erhitzen spaltet sich die monobromphenylphosphinige Säure in Monobromphenylphosphin und Monobromphenylphosphinsäure.

Mit salpetersaurem Silber giebt sie einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen sogleich dunkel färbt; mit Eisenchlorid einen hellgelben Niederschlag, der sich in concentriter Salzsäure schon in der Kälte löst.

An der Luft ist die phosphinige Säure sehr beständig.

Die feste Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1830 gr lieferten beim Verbrennen mit chromsauren Blei 0,2178 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.

II. 0,2312 gr lieferten 0,2778 gr CO_2 und 0,0527 gr H_2O.

I. 0,2325 gr lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,1982 gr AgBr.

II. 0,3219 gr lieferten nach dem Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom 0,1584 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 32,58 %	32,46 %	32,74 %.
H = 2,72 %	2,78 %	2,53 %.
Br = 36,21 %	36,13 %.	
P = 14,02 %	13,76 %.	

Die monobromphenylphosphinige Säure, die in ihrer Constitution der phosphorigen Säure entspricht, ist eine einbasische Säure.

Die Ausbeute an reiner Säure, die auf 5 gr des angewandten Chlorürs erhalten wurde, betrug 3 gr.

Monobromphenylphosphinigsaures Kalium.

$C_6H_4BrPOHOK$.

Die Säure wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit Kalilauge genau neutralisirt. Bei längerem

Stehen im luftverdünnten Raume krystallisirte das Salz in farblosen, kleinen quadratischen Platten, die an der Luft Wasser anziehen.

0,4201 gr der bei 90° getrockneten Substanz gaben 0,3889 gr K_2PtCl_6.

Berechnet:	Gefunden:
K 15,06 %.	14,85 %.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

Monobromphenylphosphinigsaures Ammonium.

$C_6H_4BrPOHONH_4$.

Das Salz wurde erhalten, indem man die phosphinige Säure in überschüssiges Ammoniak eintrug und sodann die Lösung durch Eindampfen concentrirte.

Es krystallisirten beim Stehen im luftverdünnten Raume über Chlorcalcium glänzende weisse Blättchen aus. 0,3416 gr der trockenen Substanz gaben 0,3105 gr $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet:	Gefunden:
$NH_4 = 7{,}56$ %.	7,38 %.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

Monobromphenylphosphinigsaures Calcium.

$(C_6H_4BrPO_2H)_2Ca + {}^1/_2H_2O$.

Die neutrale Lösung des monobromphenylphosphinigsauren Natriums wurde mit Chlorcalcium im Überschuss versetzt; es entstand ein weisser Niederschlag, der abfiltrirt, gut ausgewaschen und in viel heissem Wasser gelöst wurde. Es schieden sich, nachdem die Flüssigkeit ziemlich eingedampft wor-

den war, nach längerem Stehen im Vacuum warzenförmige Krystalle von hellgrauer Farbe aus.

0,4349 gr des auf Thontellern getrockneten Salzes verloren nach 14stündigem Trocknen bei 120° . . . . 0,007 gr H_2O.

0,4249 gr des getrockneten Salzes gaben 0,0873 gr $CaCO_3$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4BrPO_2H)_2Ca + {}^1/_2H_2O$	
$H_2O = 1{,}84\ \%$	1,77 %.
Salz trocken:	
$Ca = 8{,}33\ \%$	8.22 %.

Das Salz enthält also $^1/_2$ Mol. H_2O, doch kann dasselbe bei der sehr geringen absoluten Menge des Wassers auch wasserfrei sein und nur eine Spur Wasser eingeschlossen haben. Es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Monobromphenylphosphinigsaures Baryum.

$(C_6H_4BrPO_2H)_2Ba + H_2O$.

Die phosphinige Säure wurde zur Darstellung dieses Salzes in überschüssigem Barytwasser gelöst, der unverbrauchte Baryt durch Kohlensäure entfernt, abfiltrirt, und die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt.

Beim Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume schied sich das Salz in weissen Krystallblättchen aus.

0,5103 gr des lufttrockenen Salzes verloren nach 14stündigem Trocknen bei 120° . . . . 0,0149 gr H_2O. 0,4954 gr des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,2011 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4BrPO_2H)_2Ba + H_2O$	
$H_2O = 3{,}03\ \%$	2,92 %.
Salz trocken:	
$Ba = 23{,}74\ \%$	23,86 %.

Das Salz ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Monobromphenylphosphinigsaures Blei.

$(C_6H_4BrPO_2H)_2Pb$.

Die neutrale Lösung des Kalisalzes wurde mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch ein dichter weisser Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltrirt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und zuerst auf Thontellern, sondann im Trockenofen bei 60° getrocknet.

Der Niederschlag ist etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

0,2999 gr des bei 60° getrockneten Salzes gaben 0,1412 gr $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 31,99 %	32,15 %.

Monobromphenylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_6H_4BrPO_2H)_2Cu$.

Die mit Natronlauge genau neutralisirte wässrige Lösung der Säure wurde mit neutraler Kupfersulfatlösung im Überschuss versetzt, worauf ein hellblauer dichter Niederschlag ausfiel, der abfiltrirt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde. Derselbe wurde zuerst auf Thonplatten, sodann bei 70° getrocknet.

0,1709 gr des trockenen Salzes gaben 0,0265 gr CuO.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 12,52 %	12,36 %.

Das Kupfersalz ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich.

Monobromphenylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_6H_4BrPO_2H_2 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die Verbindung wurde erhalten, indem einer Lösung der phosphinigen Säure Phenylhydrazin (jedoch nicht im Überschuss) zugesetzt wurde. Es schied sich sogleich eine dicke Krystallmasse aus, welche abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Es krystallisirte nun das Salz in grossen, seideglänzenden Blättchen, die abfiltrirt und im luftverdünnten Raume getrocknet wurden.

0,3159 gr lieferten 0,02694 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,51 %	8,53 %.

Das Salz schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser.

Monobromphenylphosphinigsaures Anilin.

$C_6H_4BrPO_2H_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$.

Die Säure wurde in wenig Wasser gelöst, Anilin tropfenweise hinzugesetzt und geschüttelt; es schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die in warmem Wasser gelöst wurde und im Exsiccator in gut ausgebildeten, gelblichen Prismen krystallisirte.

0,3426 gr gaben 0,01547 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,46 %	4,52 %.

Das Salz ist in Alkohol und Äther leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Monobromphenylphosphinsäure.

$C_6H_4BrPO(OH)_2$.

Die Phosphinsäure kann man erhalten, indem man, wie schon früher erwähnt, das Tetrachlorphosphin durch Wasser zersetzt, wobei sich als Zwischenproduct das Oxychlorphosphin bildet.

Da hierbei jedoch leicht Spaltungsproducte entstehen können, so verwendet man besser das reine Oxychlorid, indem man dasselbe mit Wasser zersetzt, in der Art, dass das Oxychlorid tropfenweise in kochendes Wasser gegossen wird, wobei sich dasselbe unter heftiger Salzsäureentwicklung auflöst.

Die Säure krystallisirt aus der etwas eingedampften Lösung beim Erkalten in seideglänzenden, langen Spiessen, die ziemlich leicht löslich in heissem Wasser sind.

Beim schnellen Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich eine weisse, seideglänzende Krystallmasse ab; aus der abfiltrirten Mutterlauge kann man durch Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes noch ziemliche Mengen der Säure erhalten.

Die Monobromphenylphosphinsäure bildet glänzende, lange Krystalle, die bei 202° schmelzen; sie ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig und Äther.

Dieselbe ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale und saure Salze.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein.

Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Brombenzol und Metaphosphorsäure folgendermassen:

$$C_6H_4BrPO(OH)_2 = C_6H_5Br + HPO_3.$$

Um dies nachzuweisen, wurde in einem Fractionskölbchen eine kleine Menge der Phosphinsäure erhitzt. Die Masse schmolz und bei stärkerem Erhitzen ging Monobrombenzol über, während im Kolben glasige Metaphosphorsäure zurückblieb.

Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, wodurch sie in Orthophosphorsäurs übergeführt und sodann mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt wurde.

0,2418 gr der Phosphinsäure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,2691 gr CO_2 und 0,0577 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,38 %	30,35 %.
H = 2,52 %	2,65 %.

Saures monobromphenylphosphinsaures Kalium.

$C_6H_4BrPO_3HK$.

Die Lösung der Säure wurde mit Kalilauge genau neutralisirt und sodann mit einer kleinen Menge einer concentrirten Lösung der Phosphinsäure versetzt. Das saure Kalisalz krystallisirte dann in weissen schön ausgebildeten Nadeln aus, die in heissem Wasser löslich sind.

Das Salz ist in starkem Alkohol und Äther fast unlöslich; an der Luft ist es ziemlich beständig.

0,2849 gr des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,2499 gr K_2PtCl_6

Berechnet:	Gefunden:
K = 14,19 %	14,08 %.

Saures monobromphenylphosphinsaures Barium.

$(C_6H_4BrPO_3H)_2Ba + H_2O$.

Man trägt die Phosphinsäure allmälig unter Umrühren in Wasser ein, in welchem Baryum-

karbonat suspendirt ist. Nach längerem Kochen filtrit man, concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade und lässt im Vacuum auskrystallisiren.

Das saure Baryumsalz bildet weisse, glänzende Blättchen, die man jedoch sehr oft aus heissem Wasser umkrystallisiren muss, um sie frei von neutralem Salz zu erhalten. In Alkohol und Äther ist das Salz unlöslich.

0,3101 gr des im Exciccator getrockneten Salzes verloren nach 14stündigem Trocknen bei 120° 0,0086 gr H_2O.

0,2369 gr des trockenen Salzes gaben 0,0915 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser: 2,87 %	2,77 %.
Ba (trocken): 22,49 %	22,71 %.

Saures monobromphenylphosphinsaures Silber.

$C_6H_4BrPO_3HAg$.

Die sehr verdünnte Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und im Dunkeln im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Nach längerem Stehen schieden sich stark glänzende, lichtbrechende weisse Blättchen aus, die abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Exciccator über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet wurden.

Das Salz färbt sich, besonders im feuchten Zustande, an der Luft ziemlich schnell dunkel; getrocknet ist es bedeutend lichtbeständiger.

Dasselbe ist in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich.

0,2398 gr Substanz gaben 0,1003gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 31,39 %	31,48 %.

Neutrales monobromphenylphosphinsaures Silber.

$C_6H_4BrPO(OAg)_2$.

Das neutrale Silbersalz wurde dargestellt, indem eine ammonikalische neutrale Lösung der Phosphinsäure mit Silbernitrat versetzt wurde. Hierbei fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen hinterbleibt ein amorphes weisses Pulver; dasselbe ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich.

Im feuchten Zustande färbt sich das Salz am Lichte sehr schnell dunkel.

0,2334 gr der bei 80° getrockneten Substanz gaben 0,1482 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 47,89 %	47,77 %.

Monobromphenylphosphinphenylhydrazon.

$C_6H_4BrP = N - NH - C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 12,5 gr Phenylhydrazin in Äther gelöst und unter Abkühlen allmälig 10 gr Monobromphenylchlorphosphin, ebenfalls in Äther gelöst, hinzugegeben. Es fiel sofort ein weisser Niederchlag von salzsaurem Phenylhydrazin aus, der behufs vollständiger Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins einige Stunden stehen gelassen wurde. Das abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin wurde abfiltrirt und mehrere Male mit Äther gewaschen, um alles Hydrazon auszuziehen. Überlässt man sodann das Filtrat sich selbst, so scheidet sich beim Verdunsten

des Äthers eine weisse Krystallmasse ab, die abfiltrirt und zum Entfernen des etwa noch anhängenden überschüssigen Phenylhydrazins mit etwas Äther gewaschen wurde. Die weissen kleinen Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisirt.

0,2836 gr des Hydrazons lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat und saurem chromsauren Kali 0,5086 gr CO_2 und 0,0916 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,14 %	48,91 %.
H = 3,41 %	3,59 %.

Die Einwirkung war also nach der Reacktion verlaufen:

$$C_6H_4BrPCl_2 + 3(NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)$$
$$= 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$$
$$+ C_6H_4BrP = N - NH \cdot C_6H_5.$$

Das Monobromphenylphosphinphenylhydrazon bildet kleine weisse Kryställchen, die bei 160° schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol; in Äther ist es, wenn erst einmal daraus abgeschieden, sehr schwer löslich.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Hydrazon in Phenylhydrazin und monobromphenylphosphinige Säure zerlegt; beim Erhitzen mit Säuren erleidet es die gleiche Zersetzung wie durch den Schmelzpunkt der entstandenen Säure und durch die Reduction von Fehling'scher Lösung mittelst der Filtrate nachgewiesen wurde.

Phosphinobrombenzol.

$C_6H_4BrPO_2$.

Es wurde versucht, durch Einwirkung von Monobromphenylphosphinsäure auf Monobrom-

phenyloxychlorphosphin das Anhydrid der Phosphinsäure darzustellen nach der Reaction:

$$C_6H_4BrPO(OH)_2 + C_6H_4BrPOCl_2 = 2C_6H_4BrPO_2 + 2HCl.$$

Zu diesem Zwecke wurden 2 gr der Phosphinsäure mit der fünffachen Menge trockenen Benzols übergossen und 2,35 gr des Oxychlorids (0,03 mehr als die theoretische Menge beträgt) hinzugefügt. Das Oxychlorid mischt sich mit dem Benzol, während die Phosphinsäure sich erst beim Erwärmen langsam auflöst.

Erhitzt man das Gemisch, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Salzsäureentwicklung ein.

Nachdem bis zum Aufhören derselben am Rückflusskühler gekocht worden war, wurde das Benzol abdestillirt und es blieb ein glasiger, durchsichtiger, etwas gelblich gefärbter Rückstand im Kölbchen zurück. Derselbe wurde mit trockenem Petroläther übergossen und am Rückflusskükler gekocht. Es fiel hierbei eine weisse amorphe Masse aus, die noch mehrere Male mit trockenem Petroläther gewaschen wurde. Sodann wurde schnell auf dem Saugfilter abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure neben Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,3506 gr gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und saurem chromsauren Kali 0,4198 gr CO_2 und 0,0537 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,88 %	32,66 %.
H = 1,83 %	1,69 %.

Die Verbindung ist ein weisses lockeres Pulver, das bei 185—186° schmilzt; es ist, wenn einmal daraus abgeschieden, ziemlich schwer löslich in heissem Benzol, unlöslich in Petroläther.

An der Luft ist das Anhydrid in trockenem Zustande nicht sehr beständig; bei längerem Stehen geht es allmälig unter Wasseraufnahme in Monobromphenylphosphinsäure über.

Monobromphenylphosphin.

$C_6H_4BrPH_2$.

Zur Darstellung des Phosphins wurde die monobromphenylphosphinige Säure der trockenen Destillation unterworfen.

Der Verlauf der Reaction geht folgendermassen vor sich:

$$3C_6H_4BrPO_2H_2 = C_6H_4BrPH_2 + 2C_6H_4BrPO(OH)_2.$$

Zu diesem Zwecke wurden 30 gr Monobromphenylchlorphosphin mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedene Säure, ohne dass sie vorher umkrystallisirt wurde, in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen.

So lange noch Alkohol vorhanden ist, stösst die Flüssigkeit heftig und schäumt stark, was durch ein in den Kolben gebrachtes Stückchen Bimstein vermindert werden kann.

Nachdem aller Alkohol abdestillirt und das Thermometer auf ca. 120° gestiegen war, trat eine lebhafte Reaktion ein; das Thermometer stieg, ohne dass weiter erwärmt wurde, sehr schnell bis 190°, wobei grössere Mengen Brombenzol und Wasser übergingen, die aber bereits den characteristischen Phosphingeruch hatten; sodann wurde wieder etwas erwärmt und zwar bis 200°, um die Zersetzung zu Ende zu führen.

Das Destillat von 190—200° wurde 24 Stunden lang mit geschmolzenem, kohlensaurem Kalium getrocknet und darauf einer mehrmaligen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen.

Die Ausbeute ist sehr gering und beträgt ungefähr 3 gr.

Das Phosphin ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet eine weisse Krystallmasse, die bei 40° zu einer klaren, lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt und bei 195—197° siedet. Es ist von furchtbar widerwärtigem, stark anhaftendem Geruch.

0,1522 gr gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,2115 gr CO_2 und 0,0451 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,09 %	37,91 %.
H = 3,17 %	3,28 %.

An der Luft geht das Phosphin unter starker Wärmeentwicklung durch Aufnahme von Sauerstoff in die phosphinige Säure über; es muss daher in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

Der Rückstand, welcher bei der Destillation im Kolben zurückgeblieben war, wurde in warmem Alkohol gelöst, filtrirt und mehrmals umkrysallisirt Die Krystalle bestanden aus langen, weissen Nadeln die bei 265° schmelzen; dieselben sind identisch mit einer Phosphinsäure, die aus dem bei der Darstellung des Monobromphenylchlorphosphins gewonnenem Rückstande erhalten wurde.

Platindoppelsalz des Monobromphenylphosphins.

$(C_6H_4BrPH_2{}_1HCl)_2PtCl_4$.

In concentrirter Salzsäure ist das Phosphin nur wenig löslich; versetzt man jedoch das Gemisch beider mit einer concentrirten Lösung von Platin-

chlorid in Salzsäure, so entsteht, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, ein gelbbrauner, voluminöser Niederschlag, der sich als das Platinchlorid-Doppelsalz erwies. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf einem Thonteller im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

0,0999 gr Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0250 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,75 %	25,02 %.

Das Platinchlorid-Doppelsalz bildet in trockenem Zustande ein gelbes Pulver, das an der Luft beständig ist; in Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in heissem Alkohol.

Versuche zur Darstellung des Phosphobrombenzols.

Es wurde versucht, analog der Methode die Michaelis und Köhler[1]) zur Darstellung des Phosphobenzols anwandten, durch Einwirkung von Monobromphenylphosphin auf Monobromphenylchlorphosphin das Phosphobrombenzol zu erhalten nach der Reaction:

$$C_6H_4BrPH_2 + C_6H_4BrPCl_2 = 2HCl + C_6H_4Br - P = P - C_6H_4Br.$$

Das Phosphin wurde zu diesem Zwecke in einer Kohlensäureatmosphäre tropfenweise mit einem geringen Überschuss von Chlorphosphin versetzt. Die Masse erwärmte sich unter Salzsäureentwicklung, worauf so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde die gelblich gefärbte Flüssigkeit mit trockenem Petroläther versetzt, wobei sich dann die Verbindung als

[1]) Ber. 10. 812.

weisse flockige Masse abschied, die in einer Kohlensäureatmosphäre abfiltrirt und zur Entfernung des überschüssigen Chlorphosphins mit trockenem Petroläther gewaschen wurde.

Dieselbe konnte jedoch nicht näher untersucht werden, da sie selbst im evacuirten Schwefelsäureexsiccator neben Phosphorsäureanhydrid sehr bald zu einer klebrigen Masse zerfloss.

Diäthylmonobromphenylphosphin.

$C_6H_4BrP(C_2H_5)_2$.

Zwecks Darstellung dieser Verbindung wurden in einem trocknen Äther enthaltenden Kolben, durch welchen ein Kohlensäurestrom geleitet wurde, 10 gr Zinkäthyl gebracht und allmälig unter guter Kühlung durch einen Tropftrichter die ätherische Lösung von 20,9 gr Monobromphenylchlorphosphin hinzugegeben.

Die Reaction geht unter Wärmeentwicklung folgendermassen vor sich:

$$C_6H_4BrPCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + C_6H_4BrP(C_2H_5)_2.$$

Nach vollendeter Einwirkung wurde der Äther abdestillirt wobei eine dicke, zähe Flüssigkeit zurückblieb. Dieselbe wurde unter Einleiten von Wasserstoff und unter gutem Abkühlen zuerst mit Wasser, sodann mit starker Natronlauge versetzt, bis sich der ausgeschiedene Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder gelöst hatte und darauf das gebildete Phosphin mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter abgehoben und auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom der Äther abdestillirt; sodann wurde die zurückbleibende Flüssigkeit 24 Stunden lang mit

geschmolzenem, kohlensaurem Kalium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Von 130° an stieg das Thermometer sehr schnell und es destillirte dann zwischen 260 und 270° die grösste Menge des Diäthylphosphins über.

Das Diäthylmonobromphenylphosphin ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von stark aromatischem, sehr anhaftendem Geruch, die bei einer Temperatur von 265° unzersetzt siedet. An der Luft oxydirt sich das Phosphin nicht; in concentrirter Salzsäure ist es löslich.

0,3572 gr Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,6398 gr CO_2 und 0,1913 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,99 %	48,85 %.
H = 5,72 %	5,95 %.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Diäthylphosphins mit Platinchlorid entsteht ein hellgelber Niederschlag von salzsaurem Diäthylmonobromphenylphosphin-Platinchlorid.

Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0952 gr Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0208 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H_4BrP(C_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$.	
Pt = 21,85 %	21,67 %.

Methyldiäthylmonobromphenylphosphoniumjodid.

$C_6H_4BrP(C_2H_5)_2CH_3J$.

Das Diäthylphosphin reagirt in unverdünntem Zustande unter starker Erwärmung sehr heftig mit Jodmethyl.

Zur Verminderung der Reaction wurde deshalb eine ätherische Lösung des Diäthylphosphins angewandt und dieselbe mit einem Überschuss von Jodmethyl versetzt. Nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Kölbchen war ein weisses Pulver ausgefallen, welches abfiltrirt und mit Äther gewaschen wurde.

Dasselbe ist in Alkohol und Wasser löslich, in Äther unlöslich.

Sehr schön krystallisirt und rein erhält man das Jodid, wenn man dasselbe in wenig Alkohol löst und mit viel Äther versetzt; es krystallisirt dann in weissen, schön ausgebildeten Nadeln aus, die bei 135° schmelzen.

0,2391 gaben 0,1446 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,82 %	32,66 %.

Triäthylmonobromphenylphosphoniumjodid.

$C_6H_4BrP(C_2H_5)_2C_2H_5J$.

Die ätherische Lösung des Diäthylphosphins reagirt mit Jodäthyl selbst beim Erwärmen am Rückflusskühler nicht.

Es wurde daher das unverdünnte Diäthylphosphin mit Jodäthyl versetzt und im geschlossenen Kölbchen stehen lassen.

Bereits nach kurzer Zeit hatten sich kleine Krystallnadeln ausgeschieden und beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrte das Ganze zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zur Entfernung des überschüssigen Jodäthyls mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol durch Zusatz von Äther in schönen weissen Nadeln erhalten.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich und schmilzt bei 165°.

0,2036 gr Substanz gaben 0,1196 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,67 %	31,73 %.

Nitromonobromphenylphosphinsäure.

$C_6H_3(NO_2)BrPO(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden einige Gramm der reinen Monobromphenylphosphinsäure mit der siebenfachen Menge rauchender Salpetersäure übergossen, die in der Kälte erhaltene Lösung zuerst eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann in einer Porzellanschale eingedampft, worauf die Säure in gelben Blättchen zurückblieb, die aus Alkohol öfters umkrystallisirt wurden.

0,2597 gr Substanz gaben beim Verbrennen 0,2416 gr CO_2 und 0,0446 gr H_2O.

0,3333 gr gaben 0,01594 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 25,53 %	25,38 %.
H = 1,77 %	1,91 %.
N = 4,96 %	4,79 %.

Die Nitromonobromphenylphosphinsäure bildet hellgelbe, luftbeständige Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 185° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Substanz unter Feuererscheinung und unter Abscheidung von viel Kohle.

Neutrales
nitromonobromphenylphosphinsaures Silber.

$C_6H_3(NO_2)BrPO(OAg)_2$.

Die wässrige Lösung der Nitrophosphinsäure wurde mit Ammoniak genau neutralisirt und mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt. Es fiel sofort ein gelblich gefärbter, käsiger Niederschlag aus, der abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° im Dunkeln getrocknet wurde. Das Salz bildet alsdann ein weisses oder schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches nun viel lichtbeständiger ist, als in feuchtem Zustande.

0,1137 gr Substanz gaben 0,0657 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 43,55 %	43,44 %.

In verdünnter Salpetersäure und Ammoniak ist das Salz leicht löslich.

Wie bereits früher erwähnt, blieb bei der Darstellung des Monobromphenylchlorphosphins nach dem Ausschütteln mit Petroläther eine braune, harzartige Masse im Kolben zurück.

Da Michaelis und Paneck[1]) aus einem analogen, bei der Darstellung des Phosphenylchlorids erhaltenen Rückstande durch Zersetzen desselben mit Wasser die phosphinige Säure erhalten hatten, so enthielt diese harzige Masse jedenfalls noch Chlorphosphin, wahrscheinlich als Doppelverbindung mit Aluminiumchlorid.

Michaelis und Rothe[2]) erhielten aus dem bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins gewonnenen Rückstande eine Dipseudocumylphosphinsäure, so dass bei der Verarbeitung der von mir erhaltenen Rückstände auch Rücksicht auf eine Dibromphenylphosphinsäure zu nehmen war.

Zur Untersuchung der Rückstände wurden dieselben mit wenig Wasser übergossen, wobei sich unter starker Erwärmung und heftiger Gasentwicklung die harzige Masse aufblähte und allmälig in ein festes, mit weisslichen Flocken durchsetztes rothes Pulver überging.

[1]) Ann. 212. 208.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Ein Theil desselben wurde mit Ammoniak längere Zeit ausgekocht und nachdem von der ungelöst gebliebenen Thonerde abfiltrirt worden war, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, um die reine Säure zu erhalten.

Es fiel hierbei jedoch nur eine gelbliche schmierige Masse aus, aus der auch durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben keine Krystalle zu erhalten waren.

Es wurde deshalb ein anderer Theil des zersetzten Rückstandes mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei ziemlich viel in Lösung ging. Nachdem vom Ungelösten abfiltrirt worden war, wurde die Flüssigkeit in einem offenen Glasgefässe einige Monate stehen gelassen; auch hierbei schieden sich keine Krystalle aus, sondern man erhielt nach dem Verdunsten des Alkohols eine dickflüssige gelbe Masse.

Wurde jedoch diese Masse mit Ammoniak ausgekocht, filtrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, so erhielt man beim Erkalten der Flüssigkeit eine Verbindung in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln.

Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich und schmelzen bei 265°.

Die Verbindung scheint eine isomere Phosphinsäure zu sein, da sowohl durch Verbrennung, als auch durch eine Brom- und eine Phosphorbestimmung, die für die Phosphinsäure stimmenden Zahlen gefunden wurden.

Von der aus dem Oxychlorid dargestellten Monobromphenylphosphinsäure unterscheidet sie sich durch den Schmelzpunkt und ihre Unlöslichkeit in Äther.

0,1640 gr Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,1829 gr CO_2 und 0,0406 gr H_2O.

0,1613 gr gaben 0,0749 gr $Mg_2P_2O_7$.

0,3812 gr gaben 0,3013 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,39 %	30,42 %.
H = 2,53 %	2,75 %.
Br = 33,75 %	33,63 %.
P = 13,08 %	12,96 %.

Die aus dem Rückstand gewonnene Säure durch höheres Erhitzen aus der gewöhnlichen Phosphinsäure vom Sm.-P. 202° darzustellen, gelang nicht.

Sie wurde jedoch, wie schon früher erwähnt, bei der Darstellung des Monobromphenylphosphins erhalten.

Das neutrale Silbersalz der Säure erhielt man, wenn die neutrale ammoniakalische Lösung der Phosphinsäure mit Silbernitrat versetzt wurde. Es fiel ein käsiger weisser Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Dunkeln bei 80° getrocknet wurde. Nach dem Trocknen stellt das Salz ein weisses Pulver dar, welches beim Stehen am Licht sich bald gelblich färbt.

0,2757 gr Substanz gaben 0,1760 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4BrPO(OAg)_2$	
Ag = 47,89 %	48,03 %.

Das Salz ist in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich.

Ermittelung der Constitution des Monobromphenylchlorphosphins.

Die Ermittelung der Constitution wurde in der Art ausgeführt, dass man versuchte, den anorganischen Rest durch Brom zu ersetzen, indem man die Monobromphenylphosphinsäure mit Bromwasser erhitzte, nach der Reaction:

$$C_6H_4BrPO(OH)_2 + Br_2 + H_2O = HBr + PO(OH)_3 + C_6H_4Br_2.$$

4 gr Phosphinsäure wurden mit 2,7 gr Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 150° erhitzt; das Brom war sodann vollständig verschwunden und es blieb im Rohre ausser der wässrigen Flüssigkeit ein compacter, etwas bräunlich gefärbter Krystallkuchen zurück. Derselbe wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhielt hierbei die Verbindung in glänzenden weissen Blättchen, die am Schmelzpunkt 89°, am Siedepunkt 219° und durch eine Brombestimmung als para-Dibrombenzol erkannt wurden.

0,2846 gr Substanz gaben 0,4521 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 67,79 %	67,61 %.

Im Filtrat wurde die entstandene Phosphorsäure mittelst molybdänsaurem Ammoniak nachgewiesen.

Man ersieht also aus der Überführbarkeit der Monobromphenylphosphinsäure in para-Dibrombenzol, dass in dem Monobromphenylchlorphosphin der anorganische Rest sich in der Para-Stellung befindet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, auch an dieser Stelle für seine Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.